

10/924.181

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 86.642

N° 1.503.443

Classification internationale : C 09 b // D 06 p

Dérivés anthraquinoniques, leur procédé de fabrication et leurs applications. (Invention : Hans VON TOBEL et Helmut MOSER.)

Société dite : SANDOZ S.A. résidant en Suisse.

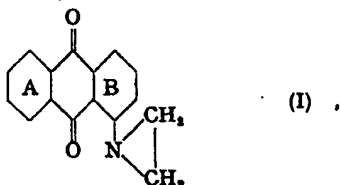
Demandé le 8 décembre 1966, à 14^h 36^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 16 octobre 1967.

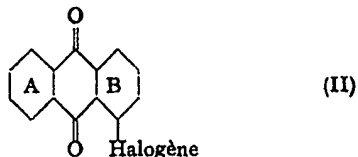
(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 47 du 24 novembre 1967.)

(2 demandes déposées en Suisse aux noms de MM. Hans VON TOBEL et Helmut MOSER : brevet le 10 décembre 1965, sous le n° 17.100/65 ; brevet additionnel le 18 mars 1966, sous le n° 3.975/66.)

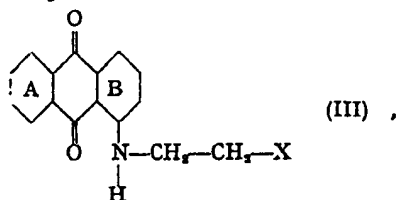
La présente invention a pour objet des dérivés anthraquinoniques répondant à la formule :



dans laquelle des noyaux A et/ou B peuvent porter d'autres substituants, obtenus par condensation d'une halogéno-anthraquinone de formule :



sur l'éthylène-imine, ainsi que des dérivés anthraquinoniques répondant à la formule :



dans laquelle X représente le radical d'un composé avec un atome d'hydrogène mobile qui peut se fixer sur l'éthylène-imine et où les noyaux A et/ou B peuvent porter d'autres substituants, obtenus par réaction d'un composé de formule :



avec un dérivé anthraquinonique de formule (I).

La réaction des α -halogéno-anthraquinones de formule (II) avec l'éthylène-imine s'opère de préférence à des températures supérieures à 20 °C, par exemple entre 25 et 45 °C, dans un excès d'éthylène-imine ou dans un solvant inerte, par exemple dans le benzène, le toluène, le xylène ou le chlorobenzène, et en présence d'agents liant les acides, par exemple de carbonates alcalins ou d'acétates alcalins ou d'hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux. En outre, on peut y ajouter des accélérateurs de réaction, par exemple du cuivre ou des sels de cuivre et en particulier du bronze de cuivre, du chlorure ou de l'acétate de cuivre. Une fois la réaction achevée, on peut isoler le composé de formule (I) à l'aide d'un agent de précipitation comme l'éther de pétrole, le cas échéant après addition de solvants, par exemple de benzène, de toluène, de xylène ou de chlorobenzène.

L'addition d'un composé de formule (IV) sur un dérivé anthraquinonique de formule (I) se fait de préférence dans un diluant inerte ou dans un excès du composé de formule (IV) à la température ambiante ou à température modérément élevée, par exemple entre 15 et 80 °C. Comme composés de formule (IV), on peut utiliser, par exemple, l'eau, des acides organiques ou minéraux, des alcools, des thio-alcools, des phénols, des thiophénols, de l'ammoniaque ou des amines primaires ou secondaires, des amides, des hydrazines ou des hydrazides ainsi que des composés avec un groupe méthylénique activé, par exemple un malonate de dialcoyle.

Les colorants anthraquinoniques ainsi obtenus peuvent être utilisés pour teindre les matières les plus diverses. C'est ainsi que l'on peut utiliser par exemple des composés de formule (I) en dispersion aqueuse pour teindre l'acétate, le triacétate, les fibres de polyester ou de polyamide, ou dans des solvants organiques pour la teinture dans la masse de fibres ou la coloration de vernis.

7 210794 7

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 017092-0044-999

SERIAL NUMBER: 10783,916

REFERENCE: B01

T00015172.002

Les colorants de formule (III) exempts de groupes hydrosolubilisants servent par exemple à teindre ou à imprimer des fibres, des fils ou des textiles d'acétate, de triacétate, de polyester ou de polyamide à partir d'une dispersion aqueuse, à teindre des fibres dans la masse et à colorer des vernis dans des solvants organiques. Si les colorants renferment un ou plusieurs groupes hydrosolubilisants, par exemple des groupes sulfoniques, on peut les utiliser pour teindre la laine ou le Nylon. Les produits de départ de formule (I) particulièrement indiqués pour l'obtention de colorants de ce genre sont par exemple la 1-amino-4-éthylène-imino-anthraquinone, la 1-mono- ou diarylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone, la 1-hydroxy-4-éthylène-imino-anthraquinone, la 1-mercapto-, 1-alcylmercapto- ou 1-arylmercapto-4-éthylène-imino-anthraquinone, la 1-halogéno-4-éthylène-imino-anthraquinone.

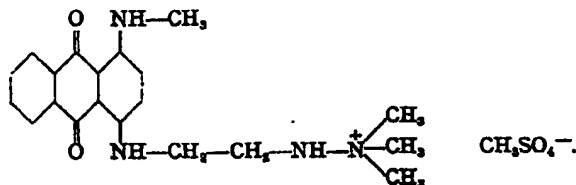
Si le substituant X d'un colorant de formule (III) renferme un groupe aminé ou un groupe hydrazinique, on peut utiliser ce colorant, éventuellement après quaternisation, pour teindre la laine et des articles de fibres acryliques. Il en est de même pour les α -halogéno-éthylamino-anthraquinones qui ont réagi par exemple avec la diméthylhydrazine ou avec une amine tertiaire pour former un composé quaternaire.

Dans les exemples suivants, les parties et les pourcentages s'entendent en poids et les températures en degrés centigrades.

Exemple 1. — On agite pendant 5 heures vers 25-45° 21 parties de 1-méthylamino-4-bromo-anthraquinone, 9,2 parties de carbonate de potassium anhydre et 0,4 partie de bronze de cuivre dans 100 parties d'éthylène-imine. On dilue cette préparation avec du toluène, on filtre et on isole par distillation et essorage la 1-méthyl-amino-4-éthylène-imino-anthraquinone ainsi obtenue.

Exemple 2. — On agite pendant ½ heure à la température ambiante 2,8 parties de 1-méthylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone dans 70 parties d'acide chlorhydrique à 5 %. On filtre la 1-méthylamino-4-(2'-chloréthylamino)-anthraquinone ainsi obtenue et on la neutralise par lavage avec de l'eau.

Exemple 3. — On agite pendant 2 heures à 60° 2,8 parties de 1-méthylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone dans 70 parties d'aminobenzène. Ensuite, on élimine l'aminobenzène en excès par distillation, on ajoute de l'éthanol et on filtre la 1-méthyl-amino-4-(2'-phénylamino-éthylamino)-anthraquinone ainsi obtenue.

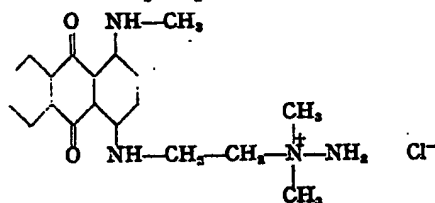


Exemple 4. — On agite pendant la nuit à 30° 2,8 parties de 1-méthylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone avec 9,4 parties de phénol dans 70 parties de toluène. On filtre la 1-méthylamino-4-(2'-phénoxyéthylamino)-anthraquinone ainsi obtenue et on la lave avec de l'éthanol.

Exemple 5. — Si l'on introduit 2,8 parties de 1-méthylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone dans 70 parties de thiophénol et que l'on chauffe faiblement, il se produit tout de suite une réaction. Après avoir agité le mélange pendant 2 heures à la température ambiante, on filtre la 1-méthylamino-4-(2'-phénylthio-éthylamino)-anthraquinone et on la lave avec de l'éthanol.

Exemple 6. — On agite 2,8 parties de 1-méthylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone dans 70 parties de malonate de diéthyle pendant 24 heures à 60°. On ajoute 50 parties d'éther de pétrole au mélange de réaction une fois refroidi puis on filtre la 1-méthylamino-4-[3',8'-bis-(éthoxycarbonyl)-propylamino]-anthraquinone.

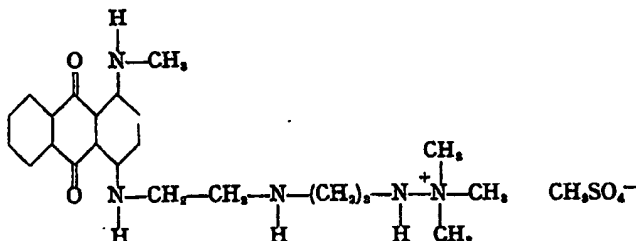
Exemple 7. — On agite à la température ambiante 2,8 parties de 1-méthylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone dans 70 parties de benzène. On fait passer pendant 3 minutes du gaz chlorhydrique. On filtre le chlorhydrate de 1-méthyl-amino-4-(2'-chloréthylamino)-anthraquinone précipité et on le fait bouillir au reflux avec 70 parties de diméthylhydrazine pendant 12 heures. Après adjonction de 70 parties de toluène, on peut essorer le colorant obtenu qui répond à la formule :



Exemple 8. — On chauffe pendant 12 heures à 60° 2,8 parties de 1-méthylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone dans 50 parties de diméthylhydrazine. Ensuite, on élimine la diméthylhydrazine en excès par distillation sous vide. On délaie le résidu dans 100 parties de chlorobenzène puis on chauffe le tout à 80° avec 2,6 parties de sulfate de diméthyle. Le colorant ainsi formé précipite; on lui ajoute 100 parties de chlorobenzène puis on l'essore. Il répond à la formule :

Exemple 9. — On agite pendant la nuit 2,8 parties de 1-méthylamino-4-éthylène-imino-anthraquinone avec 10,9 parties de 1-amino-3-hydroxybenzène dans 70 parties de toluène à 65°. On ajoute 100 parties de méthanol au mélange de réaction après l'avoir refroidi puis on isole le colorant obtenu par filtration. Il sert à teindre le diacétate de cellulose et les fibres de polyamides synthétiques, par exemple le « Nylon » (polyamide 66) à partir d'une dispersion aqueuse.

Exemple 10. — On fait chauffer pendant 6 heures



et convient bien à la teinture de fibres acryliques.

Exemple 11. — On agite pendant 12 heures à 40° 40,8 parties de 1-amino-4-bromo-anthraquinone-2-sulfonate de sodium, 53 parties d'hydroxyde de sodium à 30 %, 1 partie de chlorure de cuivre et 1 partie de bronze de cuivre dans 115 parties d'éthylène-imine. On y ajoute 1 000 parties d'eau et 200 parties de chlorure de sodium, on filtre le 1-amino-4-éthylène-imino-anthraquinone-2-sulfonate de sodium précipité et on le lave avec une solution à 10 % de chlorure de sodium. On peut utiliser ce composé comme colorant pour laine.

Exemple 12. — On dissout 4 parties de 1-amino-4-éthylène-imino-anthraquinone-2-sulfonate de sodium dans 150 parties d'eau. On y ajoute goutte à goutte 40 parties de thiophénol ce qui provoque une réaction immédiate. On continue à agiter le tout pendant 2 heures à la température ambiante puis on filtre l'acide 1-amino-4-[2'-(phénylthio)-éthylamino]-anthraquinone-2-sulfonique. On s'en sert comme colorant de dispersion pour le « Nylon » et l'acétate de cellulose.

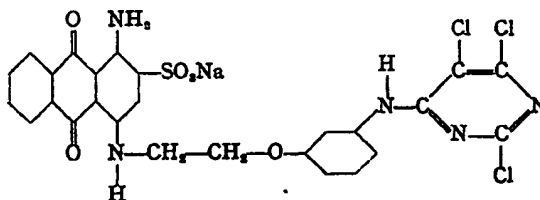
Exemple 13. — On agite pendant 5 heures à 40° 6,1 parties de 1-amino-4-éthylène-imino-anthraquinone-2-sulfonate de sodium dans 80 parties d'amino-benzène. On précipite l'acide 1-amino-4-[2'-(phénylamino)-éthylamino]-anthraquinone-2-sulfonique ainsi obtenu avec de l'acide chlorhydrique à 2 %, on le filtre et on le lave avec de l'acide

à 80° 2,8 parties de 1-méthyl-amino-4-éthylène-imino-anthraquinone avec 50 parties de 1-amino-3-diméthylhydrazino-propane. Ensuite, on y ajoute à la température ambiante 55 parties d'eau, on filtre, on lave le résidu avec de l'eau et on le sèche. On dissout le produit obtenu dans 100 parties de chlorobenzène et on lui ajoute 1 partie de sulfate de diméthyle tout en agitant. En une heure, on chauffe à 50°. Le colorant précipite; on le filtre et on le lave avec du benzène. Il répond à la formule :

chlorhydrique à 2 %. Le colorant possède des propriétés analogues à celles du colorant obtenu selon les données de l'exemple 12.

Exemple 14. — On agite à la température ambiante pendant 1/2 heure 6,1 parties de 1-amino-4-éthylène-imino-anthraquinone-2-sulfonate de sodium dans 80 parties d'acide chlorhydrique à 36 %. On filtre l'acide 1-amino-4-(2'-chloréthylamino)-anthraquinone-2-sulfonique obtenu puis on le lave avec de l'acide chlorhydrique à 2 %. On se sert du produit comme colorant pour la laine.

Exemple 15. — On chauffe 16,8 parties de 1-amino-4-éthylène-imino-anthraquinone-2-sulfonate de sodium avec 44 parties de 1-amino-3-hydroxybenzène dans 600 parties d'eau pendant 15 minutes à 80°. On filtre la solution refroidie, on précipite le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique, on le filtre, on le lave avec de l'acide chlorhydrique à 2 % et on le sèche. On dissout 16 parties du produit de la réaction dans 150 parties d'eau et on y ajoute de l'hydroxyde de sodium jusqu'à obtention d'un pH 6,5. On ajoute 16 parties de tétrachloropyrimidine et on agite le tout à 70° tout en maintenant le pH constant. Lorsqu'il n'y a plus besoin d'hydroxyde de sodium, on introduit de la vapeur d'eau à un pH de 7 pour purifier le produit de la réaction puis on le filtre, on le lave avec de l'eau et on le sèche. Le colorant obtenu répond vraisemblablement à la formule :



[1.503.443]

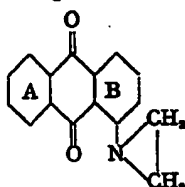
— 4 —

Il sert à la teinture de la cellulose en tant que colorant réactif et convient tout particulièrement à cette utilisation si on le sulfone selon le mode habituel jusqu'à ce qu'il possède une bonne solubilité dans l'eau.

Résumé

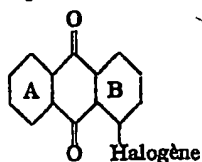
L'invention comprend notamment :

A. 1° Un procédé de fabrication de dérivés anthraquinoniques répondant à la formule :



(I)

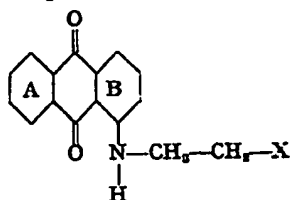
dans laquelle les noyaux A et B peuvent porter d'autres substituants, qui consiste à condenser une halogéno-anthraquinone de formule :



(II)

avec de l'éthylène-imine;

2° Un procédé de fabrication de dérivés anthraquinoniques répondant à la formule :



(III)

dans laquelle X représente le radical d'un composé avec un atome d'hydrogène mobile qui peut se

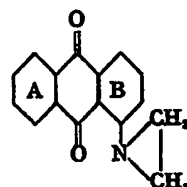
fixer sur l'éthylèneimine et où les noyaux A et/ou B peuvent porter d'autres substituants, procédé qui consiste à fixer un composé de formule :



sur un dérivé anthraquinonique de formule (I) donnée sous 1°.

B. Comme produits industriels :

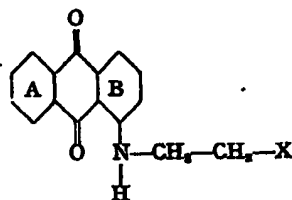
1° Les dérivés anthraquinoniques répondant à la formule :



(I)

dans laquelle les noyaux A et B peuvent porter d'autres substituants; et

2° Les dérivés anthraquinoniques répondant à la formule :



(II)

dans laquelle X représente le radical d'un composé avec un atome d'hydrogène mobile qui peut se fixer sur l'éthylène-imine et où les noyaux A et/ou B peuvent porter d'autres substituants, fabriqués selon le procédé décrit sous A 2°.

C. L'utilisation des produits décrits sous B comme colorants.

Société dite :
SANDOZ S.A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)



Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).